

рис. 2. а - динамика изменения спектра промежуточного поглощения (СПП), возникающего при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) DMTC в ацетонитриле (начальная концентрация  $9.1 \times 10^{-5}$  М, кювета 1 см, продутто аргоном). б – результат обработки спектров. Кривая 1 – СПП после завершения всех процессов; кривая 2 – нормированный спектр закрытой формы DMTC; кривая 3 – разность кривых (0 – 34 мкс) на рис. 2а – спектр триплетного состояния открытой формы DMTC.

В работе были изучены механизмы фотохромных превращений диарилэтена DMTC (рис.1), синтезированного в [1], методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза. Была использована установка лазерного импульсного фотолиза с возбуждением неодимовым лазером (длины волн возбуждения 532, 355 и 266 нм, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе до 10 мДж).

Методом, описанным в [2], измерены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций ( $0.17 \pm 0.03$  и  $0.042 \pm 0.005$ ) и молярный коэффициент поглощения закрытой формы ( $7500 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Результаты существенно отличаются от опубликованных ранее [1].

В ходе экспериментов по лазерному импульсному фотолизу DMTC в ацетонитриле было зарегистрировано промежуточное поглощение (рис.2), вид которого зависит от концентрации растворенного кислорода. Возбуждение открытой формы в триплет и фотоизомеризация являются параллельными процессами. Динамика изменения спектра промежуточного поглощения приведена на рис.2а. Промежуточное поглощение представляет собой суперпозицию спектра закрытой формы DMTC (кривые 1, 2 на рис.2б) и триплетного состояния открытой формы DMTC (кривая 3 на рис.2б). Определены константы скоростей реакций с участием триплет (Т-Т аннигиляции и тушения остаточным кислородом).

Список публикаций:

[1] Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2012. V. 233. № 1. P. 1.

[2] Delbaere S., Vermeersch G., Micheau J.C. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2011. V. 12. № 2. P. 74.

### 3D модель адсорбции тримера метана в органической массе угля (ОМУ)

**Порохнов Андрей Николаевич**

Кемеровский государственный университет

Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н.

[porohnov@gmail.com](mailto:porohnov@gmail.com)

Элементный состав ОМУ, строение макромолекул и характер надмолекулярного структурирования определяют основные физико-химические свойства углей. Структура ОМУ может быть представлена молекулярными моделями соответствующих структурно-химических формул. К настоящему времени известно большое количество (~150) молекулярных моделей угля, обзор которых представлен в работах [1-2]. Следует также отметить, что большинство полученных структурных моделей представляют графитоподобные 2D структуры.

В настоящее время в связи с увеличением объемов добычи угля и ростом глубины залегания угольных пластов проблема безопасности ведения горных работ становится все более актуальной. Порядка 80% действующих в России угольных шахт характеризуются высокими выделениями метана, а это создает в ряде случаев взрывоопасные ситуации в горных выработках. Кроме того, метан это один из наиболее активных парниковых газов вклад которого в глобальное потепление превышает вклад диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) в 20 раз.

Для решения задач по разработке мер борьбы с внезапными выбросами метана, прогнозной оценки ресурсов и подсчету запасов угольного метана необходимо исследовать физико-химические свойства угля. При этом исследования должны быть системными по ряду углей разных марок и комплексными по каждому объекту, поскольку угли разных месторождений представляют собой пористые природные вещества, отличающиеся удельной поверхностью, распределением пор по размерам, химической структурой, свойствами поверхностных функциональных групп и другими характеристиками. Таким образом, исследование взаимосвязей адсорбционных свойств природных углей с их молекулярным строением и характеристиками пористой структуры является актуальным направлением исследований и открывает возможность научно обоснованного прогнозирования газоносности угольных пластов.

Цель нашего исследования заключается в изучении механизма сорбционного взаимодействия метана с ОМУ. Для построения соответствующей объёмной модели использовали полученную ранее структуру органической массы угля [3]. Проводя моделирование необходимо учесть поправку на силы межмолекулярного взаимодействия. Данные силы учитываются через дисперсионную поправку на энергию. В работе использовали расчетную модель DFT-D3(BJ) [4], в которой дисперсионная поправка рассчитывается по формуле (1).

$$E_{disp}^{D3(BJ)} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + [f(R_{AB}^0)]^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + [f(R_{AB}^0)]^8} \quad (1)$$

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2$$

где

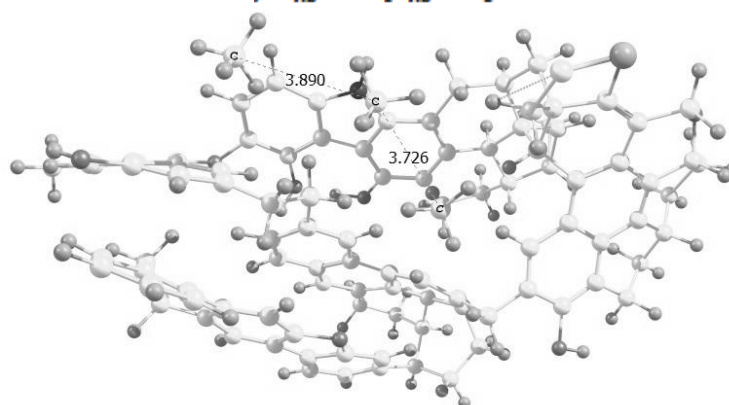


рис.1. Модель адсорбционного взаимодействия тримера метана с ОМУ

Прежде чем воспользоваться данной моделью необходимо определить свободные параметры  $a_1$  и  $a_2$ . Параметр  $a_2$  удобно приравнять к нулю. А в качестве параметра  $a_1$  использовали значение 7.16, которое было получено путём проведения тестовых расчетов для структурной модели димера метана. Далее воспользовавшись программным пакетом Firefly [5] определили структурную модель адсорбционного взаимодействия тримера метана с ОМУ (рис.1). Также определили основные энергетические характеристики для данной структуры такие как дисперсионная поправка на энергию ( $E_{disp}$ ) равная -159,76 ккал/моль и энергия связи ( $E_{sv}$ ), которая составила -131,98 ккал/моль.

В полученной модели происходит физическая адсорбция с образованием тримера метана, так как в оптимизированной структуре расстояние между любым атомом метана и атомом молекулы ОМУ превышает 2Å, соответственно не происходит образование химической связи. Концентрация метана в полученной модели составляет 3,24% от общей молярной массы молекулы. Также следует обратить внимание, что метан концентрируется на поверхности поры.

Список публикаций:

- [1] Gagarin, S. G. // *Coke and Chemistry*. 2012. V. 55, No. 11. P. 409.
- [2] Heredy L. A., Wender I. // *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints*. 1980. V. 25. P. 38.
- [3] Порохов А.Н. // *Сборник тезисов, материалы Двадцать первой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-21)*. 2015. Т.1. С. 406-407.
- [4] Grimme, S. // *Journal of Computational Chemistry*. 2011. V. 32, P. 1456-1465.
- [5] Alex A. Granovsky. Firefly version 7.1.G: [caim] URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>